

알루미늄칼슘 시멘트를 사용한 모르타르의 수화도에 따른 철근 부식 특성

Properties of Steel Corrosion as a Hydration of Mortar with Calcium Aluminate Cement

신민철¹ · 안기용^{2*}

Min-Cheol Shin¹ · Ki-Yong Ann^{2*}

(Received May 19, 2024 / Revised May 24, 2024 / Accepted May 24, 2024)

The present study concerns the resistance of calcium aluminate cement (CAC) to steel corrosion. The corrosion behavior of steel, chloride binding/buffering and chloride transport were evaluated in order to predict the risk of steel corrosion. The CAC mortar exhibited no corrosion on steel, irrespective of the curing temperature and CAC types, whereas ordinary Portland cement (OPC) showed a severe corrosion on the steel surface. The chloride binding capacity of CAC found to be was lower than that of OPC, yet buffering capacity against pH decrease was found to be significantly higher in the CAC paste. Furthermore, chloride ingress at all depths was found to be reduced in CAC, thereby reducing the risk of corrosion.

키워드 : 알루미늄칼슘시멘트, 염화물이온, 철근부식, 자유염화물량

Keywords : Calcium aluminate cement, Chloride ion, Steel corrosion, Free chloride

1. 서론

최근 건설 산업에서 지속 가능한 자재의 필요성이 증가함에 따라, 알루미늄칼슘시멘트(Calcium Aluminate Cement, 이하, CAC로 약함)의 중요성이 각광되고 있다. 과거에 CAC는 시멘트 매트릭스의 수화 및 경화 공정을 가속하기 위한 용도로 시멘트 결합재로 사용되었고 지금도 일부 사용하고 있다. CAC는 높은 내화성과 급속 경화 특성으로 인해 다양한 공학적 응용 분야에서 주목받고 있으며, 건설재료로서의 CAC의 역할은 그 성능과 환경적 영향에 따라 그 활용성이 매우 크다고 할 수 있다. 그러나 알루미늄칼슘시멘트는 불안정한 상에서 안정한 상으로의 수화 전환 반응으로 인한 콘크리트 구조의 실패로 인해 구조용 콘크리트 배합 적용에 제한이 있었다(Arya 1997; Neville 1995). 상온 뿐만 아니라 저온의 양생온도에서도 알루미늄칼슘시멘트를 사용한 콘크리트는 초기에 매우 높은 압축강도를 발현한다. 실제로 CAC의 수화 단계는 양생 온도, 습도 및 재령에 따라 다르며 주로 C_3AH_6 (육각상),

CAH_{10} (입방상), C_2AH_8 및 AH_3 를 포함한다. 육각상에서 입방상으로의 전환은 시멘트 매트릭스에 공극 생성을 수반하는데, 입방상의 밀도가 일반적으로 육각상보다 훨씬 높기 때문이다. 그러므로 시멘트 경화체가 다공화하여 공극량이 증가하여 콘크리트 또는 모르타르의 압축강도가 감소하는 것은 당연하다(Macias et al. 1996). 그러나 상변환 반응이 항상 강도 손실을 수반하는 것은 아니며, 준안정상이 안정상으로 상변환 되면 콘크리트 매트릭스에 잉여 수분이 생성되고, 이는 비수화시멘트 입자와 반응하여 CAC 수화 생성물을 형성한 다음 압축 강도를 향상시키거나 최소화 회복이 가능하다(Scrivener and Capmas 2004).

CAC는 초기 재령에서의 높은 압축강도를 발현하는 것 이외에도 염화물에 의한 철근 부식 저항성과 황산염 침식 등의 화학적 침식에 대하여 우수한 저항성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Scrivener et al. 1999; Gillot and Quinn 2003). 주지하는 바와 같이 알루미늄칼슘 시멘트의 수화과정에서 다량의 칼슘 알루미늄이트 수화생성물로 인해 CAC가 잠재적으로 염화물 이온과 결합하여 프리델 염(Friedel's salt)을 형성할 수 있다고 직관적으로 알

* Corresponding author E-mail: kann@hanyang.ac.kr

¹한양대학교 건설환경시스템공학과 박사과정 (Dept. of Civil & Environmental System Eng., Hanyang University, Kyonggi, 15588, Korea)

²한양대학교 건설환경공학과 교수 (Dept. of Civil and Environmental Engineering, Hanyang University, Kyonggi, 15588, Korea)

수 있다. 또한 콘크리트에서 염화물에 의한 철근 부식은 시멘트 매트릭스 내 염화물 이온의 이동성에 크게 의존하는데, 경화체 내부의 총염화물(Total chloride) 중에서 자유 염화물(Free chloride)만이 철근의 부식성에 영향을 미치는 것으로 여겨져 왔으며 고정 염화물(Binding chloride)은 철근 부식에 영향을 미치지 않는 것으로 간주되어 왔다(Glass and Buenfeld 2000). 따라서 시멘트 수화 생성물의 결합력이 증가하면 염화물에 의한 철근 부식에 대한 저항성이 증가할 수 있다. 실제로 철근 부근의 공극에서 pH 감소가 발생하는데 이로 인하여 시멘트 매트릭스에서 고정염화물이 자유 염화물로 되어, 기공 용액의 pH 감소로 부식의 위험성이 있음을 의미한다. 염화물로 인한 철근 부식의 위험성을 낮추려면 염화물 고정화능력을 향상시키고 동시에 pH 감소에 대한 완충 작용이 동반되어야 한다. 염화물 고정화 능력이 클링커의 C₃A에 크게 의존한다는 점을 고려할 때, CAC는 염화물 고정화능력이 커서 철근 부식에 대한 저항성을 증가시킬 수 있을 것으로 판단된다.

CAC의 높은 내부식성은 Ann et al.(2010)의 연구에서 실험적으로 평가하였으며, 부식에 대한 임계 염화물값 측면에서 CAC 콘크리트의 임계농도는 최대 2.4 %로 OPC의 2~10배 높은 우수한 결과를 나타내었다. 육각상(C₃AH₆)의 CAC는 기공 용액에서 자유염화물을 효과적으로 제거할 것으로 예상되며, 화학적으로 C₃A 수화 반응과 유사하여 콘크리트에서 염화물로 인한 철근의 부식에 대한 저항성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다(Fu and Ding 1996). 최근에는 보통포틀랜드 시멘트와 CAC를 일정 비율로 혼합하여 사용함으로써 내식성을 크게 향상시키는 연구 결과도 보고되고 있다. 그러나 염화물고정화에 대한 직관적인 지원을 제외하고는 CAC의 철근부식에 대한 높은 저항성은 명확하게 다루어지지 않았다(Jin et al. 2016).

본 연구에서는 부식에 대한 CAC의 저항성을 정량적으로 평가하기 위해 염화물에 대한 화학적 특성을 pH 감소에 대하여 실험적으로 확인하였다. 수화 단계와 다공성 측면에서 CAC 매트릭스가 경화 온도와 클링커 내 삼산화알루미늄(Al₂O₃)의 영향을 크게 받는다는 점을 고려하여 초기 양생 온도를 5, 35, 65 °C로 3단계로 설정하고 알루미늄 산화물의 함량을 40 %로 고정하여 사용하였다. 내식성은 갈바닉 전류를 모니터링하여 CAC의 부식 개시시기를 특성화하고, 부식성은 선형분극법으로 부식 전류 밀도를 측정하여 평가하였다. 또한 부식 거동을 확인하기 위해 CAC 페이스트의 염화물 고정화 능력과 수화 및 산중화에 능력을 측정하였다. CAC 모르타르의 염화물 침투 속도는 촉진 시험법이 아닌 염화물 용액에 침지하여 평가하였다.

2. 실험개요

2.1 재료 및 시험체 제작

본 연구에서는 알루미늄산칼슘 시멘트(CAC)의 내식성을 평가하기 위해 철근부식 거동, 염화물 침투 및 CAC 모르타르와 페이스트의 염화물 이온 결합능력을 정량적으로 측정하였다. CAC는 클링커 내 Al₂O₃ 함량이 40(본 연구에서는 39.2 %)인 것을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 CAC의 산화물 조성은 Table 1에 보통 포틀랜드 시멘트(OPC)와 함께 비교하여 나타내었다. 내식성 및 염화물 침투성을 평가하기 위하여 모르타르 시편을 제작했으며, 수화 생성물의 산중화능력을 평가하기 위하여 시멘트 페이스트를 사용하였다. 모르타르 배합은 물-결합재비는 0.4로 고정하였고, 시멘트와 잔골재 비율은 2.45로 하였다. OPC의 경우 모르타르 및 시멘트 페이스트 시편을 제작한 직후, 시편을 폴리텐 필름으로 밀봉한 후 온도 20 ± 2 °C, 상대습도 95 %인 챔버에서 양생을 실시하였다. 한편, CAC 시편의 특성 변화를 반영하기 위해 처음 24시간 동안 양생 온도를 5, 35, 65 °C로 설정하였으며, 그런 다음 OPC시편과 동일한 방법으로 양생을 실시하였다.

본 연구에서는 골재의 영향을 최소화하기 위해 CAC 시멘트 경화체에서 염화물 침투 및 부식 거동을 평가하기 위해 모르타르 시편을 제작하였다. 그리고 잔골재의 화학적 영향은 미미하지만 CAC 페이스트와 수화물의 화학적 특성에 영향을 미칠 수 있으므로 고정화염화물량과 산중화능력을 평가하기 위하여 시멘트 페이스트를 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of OPC and CAC

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O ₃
OPC	63.98	5.97	18.44	4.16	1.61	3.42	1.24	0.34
CAC	39.0	39.2	4.35	14.6	0.47	0.18	0.20	0.05

2.2 부식 모니터링

CAC 시멘트 경화체의 부식특성을 모니터링 하기 위하여 모르타르 시편은 원통형 몰드를 제작하여 중앙에 철근(Ø10 × 100 mm)을 피복두께 20 mm로 매립하여 제작하였다. 모르타르를 제작하기 전에 철근의 표면을 산(acid)으로 세척하여 밀스케일(millscale)을 제거한 다음 시멘트 페이스트로 철근 끝부분을 마스킹하여 노출 길이를 70 mm로 설정하였으며, Fig. 10에 나타내었다. 일반적으로 리드선이 연결되는 부분의 마스킹 부분에서 부식이 자주 발생하는

데 이를 방지하기 위해 철근 끝 부분에 열수축 밴드를 추가로 보완하였다. 철근의 돌출된 한쪽 끝을 리드선으로 참조전극에 전기적으로 연결하여 염화물로 인한 부식에 대한 철근의 분극 저항을 측정하였다. 시편을 제작한 다음 양생을 실시한 후 습식(시편을 2.0 M NaCl 용액에 3일 동안 침지)과 건식(공기중 4일 동안 양생)을 한 사이클로 하여 반복하여 실시하였으며, 갈바닉 전류와 분극 저항 측정은 습식사이클 종료 후 측정하였다.

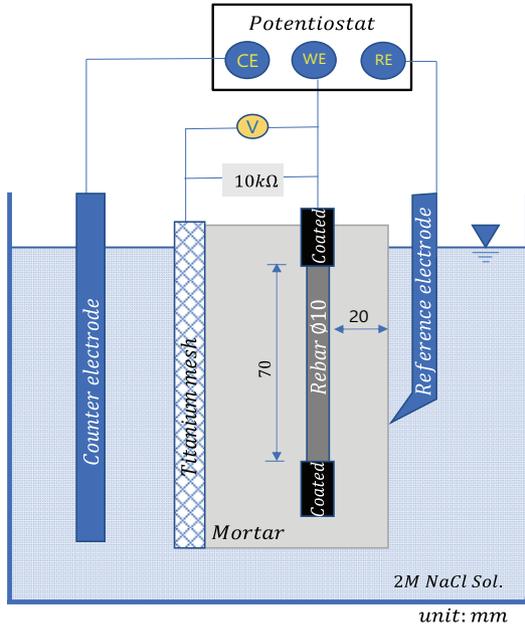


Fig. 1. Schematic for measuring the galvanic current and polarization resistance of steel in cement mortar immersed in 2 M NaCl solution

본 연구에서는 부식 개시 시점을 감지하기 위하여 갈바닉 전류가 급격히 증가하는 시점을 모니터링하여 부식 거동을 평가하고, 부식 전류 밀도를 선형 분극법으로 측정하여 CAC 모르타르의 부식성을 평가하였다. 갈바닉 전류를 측정하기 위해 음극에 티타늄메쉬를, 양극에는 철근으로 연결된 전기 회로를 통해 10 kΩ 저항기가 연결되었다. 그런 다음 저항을 통한 전위차를 매 사이클마다 측정하여 철근 표면이 노출된 영역에 대한 갈바닉 전류를 결정하고, 동시에 부식 전위로부터 ±25 mV 범위에서 스캔 속도를 0.1 mV/sec로 유지한 다음 철근의 분극저항도 측정하였다. 부식 전류 밀도는 식 (1)과 같이 옴의 법칙을 사용하여 계산하였으며, 부식 전위는 부식 상태에서는 26 mV를, 패시브 상태에서는 52 mV로 하고 모르타르의 저항을 고려하기 위해 IR 강하 보정을 하였다.

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

여기서,

I_{corr} : 부식전류 밀도

R_p : 분극 저항

B : 부식 전위

갈바닉 전류와 분극 저항 측정이 완료된 후, 시멘트 모르타르 내부의 철근을 추출하여 육안검사를 실시하였으며, 그 후 철근 표면의 시멘트 잔해를 제거하고, 녹을 관찰하였다.

2.3 염화물 침투

CAC 모르타르의 염화물 침투 속도는 오직 확산만으로 이루어진다고 가정하고, 콘크리트 내 골재가 염화물 침투에 미치는 영향을 최소화하기 위해 골재와 모르타르 사이의 계면이 염화물의 이동성을 향상시킬 수 있으므로 모르타르 시편을 채택하였다.

경화 후 각주형 모르타르 시편(200 × 200 × 100 mm)은 한쪽 표면을 제외한 모든 표면을 에폭시 수지로 코팅한 후 2.0 M NaCl 용액에 50주 동안 침지하여 코팅되지 않은 한쪽면으로만 염화물 이온이 침투할 수 있도록 하였다. 시료를 추출한 후 다이아몬드 그릿으로 모르타르 표면에서 5.0 mm 단위로 최대 40.0 mm까지 깊이별로 분말 샘플을 얻은 다음 300 μm 체에 통과시켜 더 미세한 샘플을 채취하였다. 그런 다음 2.0 g의 분말을 50 ml의 정류수에 희석하여 현탁액을 만든 다음 자기 교반기로 1분 동안 더 교반하고, 현탁액을 30초 동안 끓인 다음 질산을 첨가하여 미세 분말에서 산가용성 염화물을 추출하였다. 용액의 염화물 농도는 ASTM C 1218 시험법에 의하여 0.01 N 질산은(AgNO₃)에 대한 적정법으로 측정하여 모든 깊이에서 염화물 프로파일을 얻은 후 확산계수와 표면 염화물 농도를 측정하였다. 표면 염화물 농도는 시료의 표면으로부터 염화물 프로파일 곡선을 추정하여 결정함과 동시에 확산계수는 식 (2)와 같이 Fick의 제2법칙으로 계산하였다.

$$C(x,t) = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2)$$

여기서

$C(x,t)$: t 시점의 x 깊이에서의 염화물 농도

C_s : 표면 염화물 농도

D : 확산 계수

erf():오차 함수

2.4 염화물 고정화

염화물 이온의 고정화 및 산성화에 대한 완충력은 물추출 법 (Water extraction method)으로 CAC 수화도에 따라 평가하였다. CAC 페이스트가 완전히 수화된 후 수화단계 비율이 약간 변경된다고 가정하고 모든 시멘트 페이스트 시편을 각각 5, 35, 65 °C에서 24시간 경화하여 28일 동안 양생하였다. 염화물 고정화 능력의 결정은 먼저 산가용성 염화물을 측정된 후 동일한 시료를 대상으로 물추출법으로 수용성 염화물의 농도를 측정하였다. 자유염화물량을 측정하기 위해 2.0 g의 미세 분말과 50 ml의 정류수로 이루어진 현탁액을 동일하게 제조하였다. 희석수의 온도는 50 ± 2 °C에서 1분간 교반하면서 30분간 유지한 후 현탁액을 여과하여 염화물 용액을 얻었다. 염화물 농도를 측정된 후 여과하여 염화물 용액을 얻고 질산으로 적정하였다(Song et al. 2008). 산가용성 염화물은 총 염화물로 간주되지만 수용성 염화물은 자유염화물로 추정된다. 따라서 총 염화물과 자유 염화물의 차이를 고정염화물량으로 간주하였다. 이 때 시멘트 매트릭스에서 불용성 결정질 염화물량은 총 염화물에 대하여 5~15%의 범위에도 불구하고 염화물 고정화능력을 계산시 무시하였다(Jung et al. 2012; Ann et al. 2021).

한편, 시멘트 매트릭스의 pH 감소에 대한 시멘트 수화 생성물의 완충 능력을 평가하기 위해 시멘트 페이스트를 큐빅 몰드(50 × 50 × 50 mm)로 제조하여 산중화 능력을 정량적으로 측정하였다. 동일한 방법으로 경화 과정을 거친 후 페이스트 시료의 중간부분에서 미세 분말을 채취하고, 이를 증류수와 혼합하여 이루어진 현탁액이 생성되면 1.0 M 질산을 1.0 mol/kg에서 최대 20 mol/kg까지 증량하여 현탁액에 첨가하였다. 그런 다음 현탁액을 자기 교반기로 30초 동안 교반한 후 5분간 그대로 방치하였다. 현탁액의 pH는 측정하기 전에 pH 미터를 4.0, 7.0 및 13.0의 완충 용액으로 pH를 보정한 후, 각 산도에서 현탁액의 pH를 측정하고, 이 결과를 사용하여 식 (3)과 같이 중화 능력을 평가하였다.

$$ANC = \frac{\Delta_{acid}}{\Delta_{pH}} \quad (3)$$

여기서,

ANC : pH 감소에 대한 산 중화 능력

Δ_{acid} : 추가된 질산의 농도

Δ_{pH} : pH의 변화

3. 실험결과 및 고찰

3.1 철근 부식 저항성 평가

CAC 모르타르의 철근 부식에 대한 위험성을 CAC의 종류와 초기 경화 온도에 따라 다르며 이를 평가하기 위하여 갈바닉 전류 및 부식 전류 밀도를 모니터링하였다.

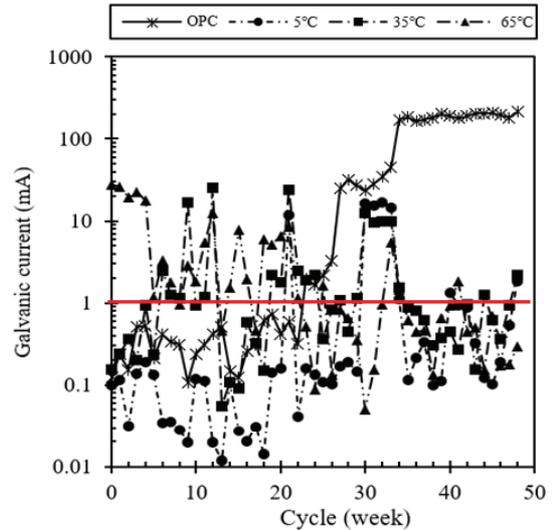


Fig. 2 Galvanic current of steel of in CAC and OPC mortars with respect to wet and dry cycles depending on the initial curing temperatures

Fig. 2는 다양한 양생 온도에서 습식 및 건식 사이클에서 CAC 모르타르 내 철근의 갈바닉 전류를 나타낸 것이다. 철근의 갈바닉 전류는 CAC의 초기 양생 온도에 크게 달라지는 것을 알 수 있다. 예를 들어, 초기 20사이클에서 CAC 모르타르 내 철근의 갈바닉 전류는 양생온도에 따라 65 °C > 35 °C > 5 °C 순으로 높게 나타났다. 갈바닉 전류의 범위는 수십 mA/m²에 달했으며, 이 값은 시험 기간 동안 유지된 반면, 낮은 온도에서 양생된 CAC 모르타르의 갈바닉 전류는 대부분 1.0 mA/m² 미만의 더 낮은 범위에서 간헐적으로 최대 수 mA/m²까지 급격한 증가를 나타내기도 하였으나 실제로 5 °C에서 갈바닉 전류는 가장 낮은 값을 나타내었다. 그러나 OPC는 22~26 사이클에서 갈바닉 전류가 수백 mA/m²까지 급격히 증가하는 것으로 보아 부식이 시작되었음을 알 수 있다(Ann and Buenfeld 2007). 갈바닉 전류는 점프 된 이후의 사이클에서 계속 높게 유지되었다. 실제로 CAC의 갈바닉 전류는 OPC에 비해 대부분 더 낮았으며, 이는 부식 위험성이 크게 줄었다는 것을 의미한다. CAC 모르타르의 철근 부식 위험을 보다 정량적으로 평가하

기 위해 철근의 분극 저항을 측정하여 부식 전류 밀도를 모니터링한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

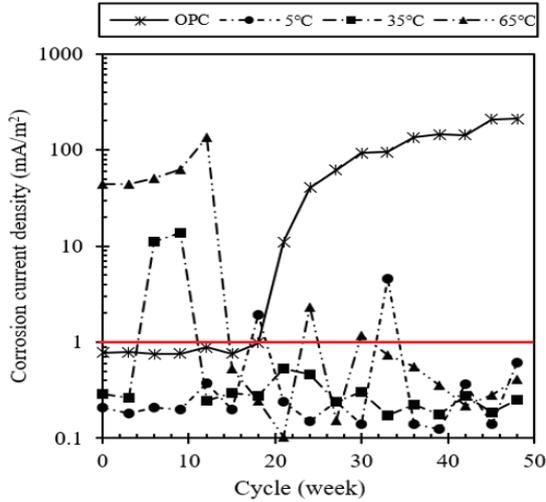


Fig. 3. Corrosion current density of steel in CAC and OPC mortars measured by the linear polarisation technique with respect to wet and dry cycles depending on the initial curing temperature

이 그림에서 알 수 있듯이, CAC 모르타르내 철근의 부식 위험성은 분극 저항에서도 CAC의 모르타르의 양생 온도에 따라 달라지는 것을 알 수 있다. 실제로 65 °C에서 양생된 모르타르 내의 철근 부식 전류 밀도는 처음 15 사이클 동안 수십 또는 수백 mA/m² 이상으로 매우 높게 나타났다. 이는 아마도 부식 상태가 활발히 진행 중임을 알 수 있다. 그러나 다른 철근은 대부분 1.0 mA/m² 미만의 낮은 범위의 부식 전류 밀도를 나타내었으며, 그 중 양생 온도 35 °C에서 CAC는 여러 사이클에서 무작위로 높은 부식 전류가 가해졌다. 그러나 부식 전류 밀도의 증가는 2~3 사이클 후에 항상 무시할 수 있는 범위로 다시 이동했으며, 이는 CAC 모르타르에서 철근의 부식성이 상당히 낮아졌을 수 있다고 판단할 수 있다. OPC 모르타르 시편의 경우, 부식 전류 밀도는 처음에는 한계 범위에 있었으며, 18~24 사이클에서 수백 mA/m²로 급격히 증가함에 따라 부식이 시작되었을 가능성이 있다는 것을 의미한다. 이후 모니터링이 끝날 때까지 높은 범위의 부식 전류가 유지되었다. 실질적으로 CAC 모르타르의 철근은 사이클이 끝날 때 부식 전류 밀도가 낮게 나타난 반면, OPC는 부식 시작과 그 진행이 큰 폭으로 나타내고 있는 것을 알 수 있다.



Fig. 4. Visual examination for corrosion of steel in CAC and OPC mortar after the completion of 50 wet and dry cycles depending on the initial curing temperature

갈바닉 전류 및 분극 저항에 대한 모니터링이 완료된 후, Fig. 4와 같이 철근의 상태를 육안으로 확인한 결과 OPC 모르타르의 경우 예상한 바와 같이 표면에 심한 부식이 관찰된 반면에 CAC 모르타르 내 철근의 경우에는 부식이 관찰되지 않았다. 이는 CAC 모르타르의 초기 양생온도와 관계없이 CAC가 부식성 환경에서 철근을 패시브로 유지할 수 있음을 의미한다. 부식 전류 밀도 1~2 mA/m²에서 부식이 시작된다고 가정할 때, CAC 모르타르의 갈바닉 전류를 모니터링한 결과, 갈바닉 전류는 대부분 10 mA/m² 미만인 반면, OPC 모르타르의 경우 30~35 사이클 이상에서 200~400 mA/m²를 기록하여 CAC 모르타르 내 철근의 패시브를 유지할 수 있다.

3.2 염화물의 침투

염화물 침투는 CAC 모르타르 시편을 50주 동안 2 M의 소금물에 침지하여 평가되었으며, 이 중 염화물 이온이 시멘트 매트릭스에서 확산을 통해서만 이동할 수 있다고 가정하여 표면염화물량 및 확산계수를 결정하였다.

Fig. 5는 양생온도에 따른 CAC 및 OPC 모르타르의 깊이별 염화물 프로파일을 나타낸 것이다. CAC 모르타르의 염화물 확산계수를 계산하기 위하여 모든 깊이에서 염화물 농도를 3회 실시하여 평균값으로 결정하였다. 이 그림에서 알 수 있듯이 염화물 이온의 침투량은 CAC 모르타르는 양생온도에 관계없이 모든 깊이에서

OPC 모르타르에 비하여 낮게 나타났다. 그리고, 양생온도에 따른 경향을 살펴보면, 양생 온도가 높을수록 모든 깊이에서 염화물의 침투량이 크게 나타난 것을 알 수 있다. 예를 들어, 양생온도 5 °C에서 CAC 모르타르의 염화물 농도는 가장 낮은 순위에 올랐고, 35 및 65 °C가 그 뒤를 이었다. 주지하는 바와 같이 양생온도가 높을수록 수화생성물의 생성단계에도 영향을 준다. 양생 온도 5 °C에서는 육각상(CAH₁₀)에서 입방상(C₃AH₆)으로의 상전이가 일어나고, 공극이 추가적으로 형성되어 양생온도가 증가되면 상전이가 추가적으로 가속화하여 경화체 내부를 조밀화 한다. 따라서, 겔 또는 모세관 공극이 시멘트 매트릭스에서 엄청나게 형성되어 빠른 염화물 침투를 유도하는 것으로 알려져 있다(Macias et al. 1996; Song et al. 2008).

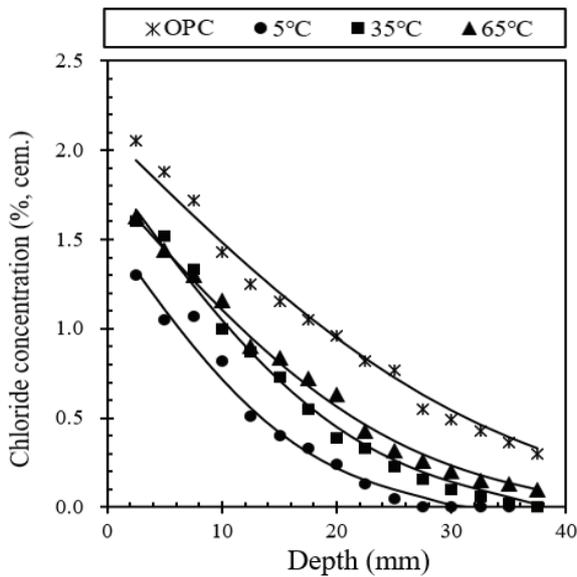


Fig. 5. Chloride ingresses in CAC and OPC mortars depending on the initial curing temperature

염화물 침투속도를 정량적으로 평가하기 위해 염화물 프로파일로부터 표면 염화물의 농도와 확산계수를 계산하였다. 확산계수는 양생 온도에 따라 현저한 영향을 받았으며, 양생 온도가 높을수록 확산계수도 증가하였다. 또한 공극률과 공극 구조가 상전이에 의하여 큰 영향을 받을 수 있으므로 CAC에 대한 확산계수는 양생 온도에 따라 다르게 나타났다. 동시에, 표면 염화물량의 경우에도 양생온도가 높을수록 증가되었다. 그러나 양생 온도가 증가함에 따라 공극률이 증가하였지만 CAC 모르타르의 염화물 침투속도는 OPC보다 낮은 결과를 나타내었다. 이는 CAC 모르타르의 경우 수화가 진행됨에 따라 공극 구조가 개선되어 시멘트 매트릭스에서

다공성을 증가시켜 공극률의 많은 부분을 형성할 것으로 예상되었다(Sanjuan 2000; Argiz et al. 2018; Macias et al. 1996).

한편, CAC 모르타르의 낮은 염화물 침투 속도는 염화물의 낮은 결합에 기인한다고 할 수 있다. 실질적으로, 염화물 고정화의 증가는 표면 염화물량을 더 많이 축적하여 공극 네트워크에서 염화물의 확산을 향상시킬 수 있다(Glass and Buenfeld 2000). 마찬가지로, CAC의 확산 계수는 OPC보다 높은 반면, 표면 염화물량은 OPC가 훨씬 높게 나타났다. 결과적으로 CAC의 철근 깊이에서 염화물의 유입은 OPC보다 낮았다.

3.3 염화물의 고정화 특성

CAC 모르타르와 OPC 모르타르를 2 M의 소금물에 50주(건설 반복 50사이클) 동안 침지한 염화물 침투시험을 통해 자유염화물과 고정염화물과의 관계를 총 염화물에서 양생온도에 따라 Freundlich 등온선으로 구하여 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이, OPC 모르타르의 염화물 고정화 능력이 양생온도에 관계없이 CAC 모르타르보다 더 높게 나타났다. CAC 클링커에 있는 Al₂O₃의 높은 함량은 자유염화물을 불용성으로 화학적 결합할 수 있는 C₃A와 같은 알루미늄이네이트 유형의 수화를 형성하는 데 기여할 것으로 예상되었다. CAC 매트릭스에서 형성된 CA 유형의 수화 단계가 염화물 이온을 결합하는 데 한계가 있다는 것을 의미한다. 본 연구는 염화물에 의한 부식에 관한 것으로 C₃AH₆에서 CAH₁₀으로의 상전이를 다루었으며, 이 과정에서 다공성이 증가되어 CAC에서 염화물 고정화 능력이 양생온도에 의해 영향을 적게 받은 것으로 나타났다.

20 mol/kg 산에 대한 현탁액의 pH는 모든 현탁액에 대해 질산의 농도가 증가함에 따라 pH가 감소하였으며, OPC에 비해 CAC 페이스트의 pH는 덜 감소하였다. 초기에 CAC의 pH는 약 11.9로 나타났으나 OPC는 12.40을 초과하였다. 실제로 CAC 페이스트는 20 mol/kg 산에 대한 pH에서 최종적으로 10.87~11.60에 도달한 반면, OPC는 9.39에 불과했다. 대부분의 염화물이 pH 9~10에서 이동성(즉, 자유 염화물)을 전환할 수 있다고 가정하면(Kim et al. 2011), CAC에서 기공 용액의 알칼리도는 더 지속될 수 있다. 따라서, CAC에서 활성화되기 위해서는 더 많은 염화물이 철근의 깊이로 침투되거나 또는 기공 용액의 산성화 측면에서 추가적인 부식 과정이 수반되어야 한다. 실질적으로, 철근의 부식에 대한 CAC의 높은 저항은 매트릭스에서 염화물 이온의 결합보다는 pH 감소에 대한 완충 때문일 수 있다.

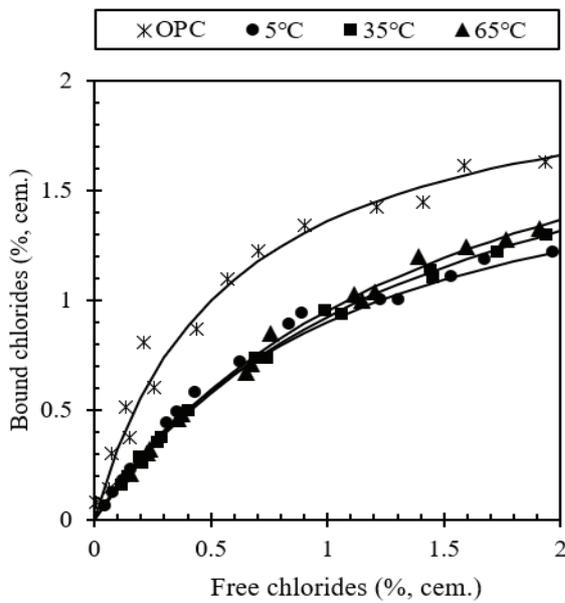


Fig. 6. Chloride binding capacity of CAC and OPC at the completion of 50 wet and dry cycles with chlorides penetrated from a 2.0 M NaCl solution

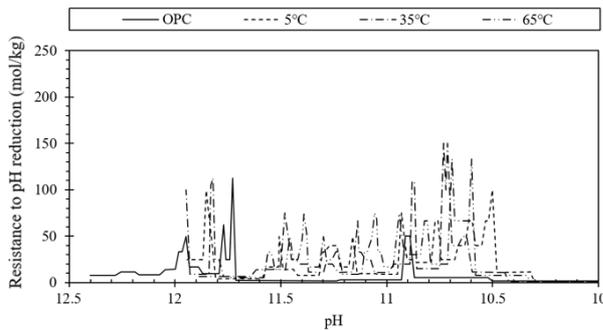


Fig. 7. Acid neutralisation capacity of CAC and OPC paste to a pH fall at acidification of nitric acid

산성화에 대한 수화 생성물의 완충액은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 산의 변화에서 산중화능력으로 변환되었다. pH 감소에 대한 저항성은 CAC의 양생온도에 따라 크게 영향을 받은 것으로 보인다. OPC의 경우, 피크 완충액은 pH에서 12.0, 11.7 및 10.9로 순위가 매겨졌으며, CAC의 경우 pH 10.4에서 11.9 범위로 나타났다. 완충액의 범위가 넓을수록 철근의 부식에 대한 저항성이 더 높다고 할 수 있으며, 부식 과정에서 철근 표면을 손상시키려면 철근 부근의 pH 감소가 불가피하다. 기공 용액의 pH 감소로 고정 염화물은 자유 염화물로 방출된 후 부식에 관여하게 되므로 기공 용액의 산성화에 대한 저항성은 철근 부식방지에 도움을 줄 수 있다. 즉, 부식 개시에 저항하기 위해서는 pH 강하를 피하거나

적어도 완화되어야 하는데, 이는 고정염화물이 시멘트 매트릭스에서 안정적인 결정 형태로 유지될 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, 완충 능력은 염화물의 결합보다는 부식 개시에 대한 저항성으로 나타낼 수 있다. 이러한 결과를 종합해보면 CAC의 염화물 고정화 능력은 OPC보다 상당히 낮았지만, CAC의 높은 완충액은 철근 표면을 부식시키기 위해서는 더 많은 자유염화물이 필요할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 철근의 갈바닉 전류 및 분극 저항 측면에서 부식 거동을 모니터링하여 CAC의 내식성을 실험적으로 평가했다. 동시에 염화물 고정화 및 pH 감소에 대한 완충 시 CAC의 염화물 침투 및 화학적 특성을 정량적으로 측정했다. CAC 수화물의 상전이 변화를 반영하기 위해 초기양생 온도를 3단계 변화시켰다. 실험에서 도출된 결론은 다음과 같다.

1. 철근의 갈바닉 전류 및 분극 저항을 모니터링하는 데 있어 모든 CAC 모르타르는 항상 철근의 패스브 상태를 유지한 반면 OPC는 22~26주에 갈바닉 전류 및 부식 전류 밀도가 급격히 증가하여 철근부식이 시작됨을 알 수 있었다.
2. CAC의 초기 양생 온도가 증가할수록 확산 계수가 증가하였으며, 표면 염화물량의 경우도 약간의 영향을 받은 것을 알 수 있었다. 실질적으로 CAC의 경우 OPC보다 염화물의 유입량이 모든 깊이에서 낮게 나타났으며, 수화단계별 상전이의 차이에도 불구하고 CAC의 경우 염화물 침투성이 낮게 나타났다.
3. CAC의 염화물 고정화 능력은 OPC보다 낮게 나타났으나, pH 감소에 대한 CAC 페이스트의 완충력은 OPC보다 높은 pH 값으로 철근을 부식시키기 위한 자유염화물양이 더 많이 필요할 것으로 판단되었다.

Conflict of interest

None.

감사의 글

본 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2020R1A2C3012248).

References

- Ann, K.Y., Buenfeld, N.R. (2007). The effect of calcium nitrite on the chloride-induced corrosion of steel in concrete, *Magazine of Concrete Research*, **59(9)**, 689–697.
- Ann, K.Y., Kim, T.S., Kim, J.H., Kim, S.H. (2010). The resistance of high alumina cement against corrosion of steel in concrete, *Construction and Building Materials*, **24(8)**, 1502–1510.
- Ann, K.Y., Yang, H.J., Kim, H., Kim, J., Cho, W.J., Jung, H.S. (2021). Steel corrosion in calcium aluminate cement mortar against chloride, *ACI Materials Journal*, **118(1)**, 31–39.
- Argiz, C., Sanjuán, M.A., Borges, P.C., Alvarez, E. (2018). Modeling of corrosion rate and resistivity of steel reinforcement of calcium aluminate cement mortar, *Advances in Civil Engineering*, **2018**, 1096282.
- Arya, C. (1997). Calcium Aluminate Cements in Construction – a reassessment, *Concrete Society Technical Report*, **46**.
- ASTM International, ASTM C 1218 (2020). Standard Test Method for Water-Soluble Chloride in Mortar and Concrete, United States.
- Fu, Y., Ding, J. (1996). Corrosion protection of reinforcement in modified high-alumina cement concrete, *ACI Materials Journal*, **93(6)**, 609–612.
- Gillott, J.E., Quinn, T. (2003). Strength and sulfate resistance of concrete made with high alumina cement, type 10 Portland cement, type 10 Portland cement plus fly ash and type 50 Portland cement, *Cement, Concrete, and Aggregates*, **25(1)**, 21–27.
- Glass, G.K., Buenfeld, N.R. (2000). The influence of chloride binding on the chloride induced corrosion risk in reinforced concrete, *Corrosion Science*, **42(2)**, 329–344.
- Jin, S.H., Yang, H.J., Hwang, J.P., Ann, K.Y. (2016). Corrosion behaviour of steel in CAC-mixed concrete containing different concentrations of chloride, *Construction and Building Materials*, **110**, 227–234.
- Jung, M.S., Shin, M.C., Ann, K.Y. (2012). Fingerprinting of a concrete mix proportion using the acid neutralisation capacity of concrete matrices, *Construction and Building Materials*, **26(1)**, 65–71.
- Kim, D.G., Lee, H.J., Ann, K.Y. (2011). Semi-quantitative prediction of the corrosion risk of steel in concrete using XRD analysis, *Journal of Advanced Concrete Technology*, **9(3)**, 231–239.
- Macias, A., Kindness, A., Glasser, F.P. (1996). Corrosion behaviour of steel in high alumina cement mortar cured at 5, 25 and 55 °C: chemical and physical factors, *Journal of Materials Science*, **31**, 2279–2289.
- Neville, A.M. (1995). *Properties of Concrete*, Third Ed, London, Longman.
- Sanjuán, M.A. (2000). Overview on electrochemical parameters to assess the corrosion state of steel reinforcement in CAC mortar and concrete, *Journal of Materials Science*, **35(1)**, 105–108.
- Scrivener, K.L., Cabiron, J.L., Letourneux, R. (1999). High-performance concretes from calcium aluminate cements, *Cement and Concrete Research*, **29(8)**, 1215–1223.
- Scrivener, K.L., Capmas, A. (2004). Calcium Aluminate Cement In: P. Hewlett, M. Liska (Eds.) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, Cambridge, MA, 1066.
- Song, H.W., Lee, C.H., Jung, M.S., Ann, K.Y. (2008). Development of chloride binding capacity in cement pastes and influence of the pH of hydration products, *Canadian Journal of Civil Engineering*, **35(12)**, 1427–1434.

알루미늄산칼슘 시멘트를 사용한 모르타르의 수화도에 따른 철근 부식 특성

본 연구에서는 알루미늄산칼슘 시멘트(CAC)의 철근 부식 저항성에 관한 것으로서 철근 부식의 위험성을 예측하기 위하여 철근 부식 거동, 염화물 고정화/완충 및 염화물 침투성을 평가하였다. 알루미늄산칼슘 시멘트 모르타르는 양생 온도와 시멘트의 종류에 관계없이 철근에 부식이 발생하지 않은 반면, 보통포틀랜드시멘트(OPC)는 철근 표면에 심각한 부식이 발생하였다. CAC의 염화물 결합력은 OPC에 비하여 낮은 것으로 나타났지만, pH 감소에 대한 완충 능력은 CAC 페이스트가 훨씬 더 높은 것으로 나타났다. 또한 알루미늄산칼슘 시멘트를 사용한 시편의 모든 깊이에서 염화물 유입이 감소함으로써 철근 부식의 위험성이 낮아지는 것으로 나타났다.